

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C08L 69/00, 67/00, C08K 5/521, 3/34 // (C08L 69/00, 67:00, 33:06, 27:12, 83:04)	A1	(11) 国際公開番号 WO99/00456 (43) 国際公開日 1999年1月7日(07.01.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/02834 (22) 国際出願日 1998年6月24日(24.06.98) (30) 優先権データ 特願平9/171923 1997年6月27日(27.06.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘淵化学工業株式会社(KANEKA CORPORATION)[JP/JP] 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 松本一昭(MATSUMOTO, Kazuaki)[JP/JP] 〒581-0041 大阪府八尾市北木の本5丁目111 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 朝日奈宗太, 外(ASAHI, Sohta et al.) 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP)		(81) 指定国 CN, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: FLAME-RETARDANT THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION (54) 発明の名称 難燃性熱可塑性樹脂組成物 (57) Abstract A flame-retardant thermoplastic resin composition which comprises 100 parts by weight of a thermoplastic resin comprising a polycarbonate resin (A) and a thermoplastic polyester resin (B) in a weight ratio of 99/1 to 50/50, 0.1 to 30 parts by weight of an organophosphorus flame retardant (C) and 0.1 to 15 parts by weight of a copolymer (D) comprising one or more kinds of olefin units, one or more kinds of alkyl (meth)acrylate units wherein the alkyl has 1 to 10 carbon atoms, and one or more kinds of glycidyl (meth)acrylate units, and which is excellent in resistances to impact, solvents and moist heat, processability in molding and heat stability, and is highly improved in flame retardance without using any chlorine or bromine compound.		

(57)要約

(A) ポリカーボネート系樹脂および (B) 熱可塑性ポリエステル系樹脂からなり、両者の重量比 (A) / (B) が 99 / 1 ~ 50 / 50 である熱可塑性樹脂 100 重量部に対して、(C) 有機リン系難燃剤 0.1 ~ 30 重量部および (D) 1 種以上のオレフィン単位、アルキル基の炭素数が 1 ~ 10 である 1 種以上の (メタ) アクリル酸アルキルエステル単位、1 種以上の (メタ) アクリル酸グリシジルエステル単位とからなる共重合体 0.1 ~ 15 重量部を配合してなる難燃性熱可塑性樹脂組成物であり、耐衝撃性、耐溶剤性、耐湿熱性、成形加工性、熱安定性にすぐれ、かつ塩素や臭素系化合物を用いることなく高度に難燃化されている。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レソト	SL シエラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジランド
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TC トーゴ
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BF ブルキナ・ファソ	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサウ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BJ ベナン	GR ギリシャ		TT トリニダード・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	ML マリ	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	MR モリタニア	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MW マラウイ	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CG コンゴ	IL イスラエル	NE ニジェール	VN ヴイエトナム
CH スイス	IN インド	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CM カメルーン	IT イタリア	NZ ニュー・ジーランド	
CN 中国	JP 日本	PL ポーランド	
CU キューバ	KE ケニア	PT ポルトガル	
CY キプロス	KG キルギスタン	RO ルーマニア	
CZ チェコ	KP 北朝鮮	RU ロシア	
DE ドイツ	KR 韓国	SD スーダン	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	SE スウェーデン	
EE エストニア	LC セントルシア	SG シンガポール	
ES スペイン	LI リヒテンシュタイン		

明 細 書

難燃性熱可塑性樹脂組成物

技術分野

本発明は、塩素や臭素を含有する化合物以外の化合物で難燃化された熱可塑性樹脂組成物に関し、さらに詳しくは耐衝撃性、耐溶剤性、耐湿熱性、成形加工性、熱安定性にすぐれ、かつ従来知られた組成物と比べてさらに高度な難燃性を示す難燃性熱可塑性樹脂組成物に関する。

背景技術

ポリカーボネート系樹脂／熱可塑性ポリエステル系樹脂アロイは、ポリカーボネート系樹脂の流動性、耐溶剤性などを改良し、かつ熱可塑性ポリエステル系樹脂の耐衝撃性、耐熱性などを改良したアロイとして、優れた特性を有するが、アロイ化された組成物は、一般に耐衝撃性が低レベルであるという問題点がある。

そこで、特開昭49-41442号公報などでは、ポリカーボネート系樹脂／熱可塑性ポリエステル系樹脂アロイにブタジエン系グラフト共重合ゴムを添加することにより、耐衝撃性を改善する技術が提案されている。しかしながら、このようなグラフトゴムを添加すると、熱安定性が低下するため、高温で加工したときに、変色やフラッシュなどの成形不良が発生しやすいという問題点がある。

グラフトゴムを添加せずに耐衝撃性を改善する技術として、特開昭51-144452号公報には、ポリカー

ポネート系樹脂とポリアルキレンテレフタレート系樹脂とから選ばれた樹脂に、エチレン／（メタ）アクリル酸アルキルエステル／（メタ）アクリル酸グリシジルエステル共重合体などの共重合体を添加する技術が示されている。この方法を用いれば熱安定性を低下させずに耐衝撃性を改良することができるが、えられる組成物は流動性が大幅に低下するため成形加工が非常に困難となり、実質上成形加工が不可能である。

近年、とくに電気・電子部品の用途においては、火災に対する安全性を確保するため、使用する樹脂に対し、UL-94 V-0（米国アンダーライタースラボラトリー規格）に適合するような高度な難燃性が要求される例が多く、これらに対応するためには樹脂組成物の難燃化が必要である。一方で、欧州を中心とした環境問題に対する関心の高まりから、塩素や臭素を利用せずにこのような高度な難燃性を発揮できる組成物が要望されている。

このような高度な難燃性を、塩素や臭素を含有させることなく樹脂組成物に付与する技術として、リン系難燃剤の使用が種々検討されている。たとえば、特開昭64-70555号公報には、ポリカーボネート樹脂とポリアルキレンテレフタレート樹脂とからなる樹脂組成物に、グラフト共重合体、モノホスフェート系難燃剤、フッ素化ポリオレフィンを追加する技術が、特開平6-192553号公報には、ポリカーボネート樹脂とポリアルキレンテレフタレート樹脂とからなる樹脂組成物に、グラフト共重合体、オリゴマー性ホスフェート系難燃剤、フッ素化ポリオレフィンを追加する技術が、それぞれ開示されて

いる。

しかしながら、このようなポリカーボネート系樹脂／熱可塑性ポリエステル系樹脂アロイにリン酸エステル系難燃剤を添加すると、耐衝撃性、耐溶剤性、耐湿熱性がいずれも大幅に低下するという問題がある。前記公報の組成物においては、耐衝撃性を改良するためにグラフト共重合体が添加されているが、リン酸エステルとグラフト共重合体を併用すると、熱安定性が大幅に低下する傾向がみられる。また、このような組成物では、リン酸エステルの添加に起因する耐溶剤性、耐湿熱性の低下を補うことができないため、耐溶剤性、耐湿熱性が大幅に低下する。

本発明の目的は、ハロゲン原子を含有することなく高度に難燃化された、耐衝撃性、耐溶剤性、耐湿熱性、成形加工性、熱安定性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、ポリカーボネート系樹脂／熱可塑性ポリエステル系樹脂アロイに有機リン系難燃剤を添加した難燃性樹脂組成物の、耐衝撃性、熱安定性、耐溶剤性、耐湿熱性、成形加工性を改善し、かつ従来知られた組成物と比較してより高度な難燃性を示す樹脂組成物を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、前記問題を解決するために鋭意検討を行なった結果、ポリカーボネート系樹脂と熱可塑性ポリエステル系樹脂、有機リン系難燃剤とからなる難燃性樹脂組成物に、オレフィンと（メタ）アクリル酸アルキル

エステルと（メタ）アクリル酸グリシジルエステルとの共重合体を添加することにより、耐衝撃性、耐溶剤性、耐湿熱性、熱安定性などが大幅に改善され、かつ有機リン系難燃剤と前記共重合体との併用によって、前記共重合体を単独使用したときと比較して成形加工性を大幅に改善でき、成形加工性が良好で実用上使用しうる組成物が得られることを見出し、本発明を完成するにいたった。

かくして、本発明は、

（A）ポリカーボネート系樹脂と

（B）熱可塑性ポリエステル系樹脂とからなり、

両者の重量比（A）／（B）が99／1～50／50である熱可塑性樹脂100重量部に対して、

（C）有機リン系難燃剤0.1～30重量部および

（D）1種以上のオレフィン単位、アルキル基の炭素数が1～10である1種以上の（メタ）アクリル酸アルキルエステル単位および1種以上の（メタ）アクリル酸グリシジルエステル単位からなる共重合体0.1～15重量部

を配合してなる難燃性熱可塑性樹脂組成物を提供する。

本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、難燃性に優れ、しかも耐衝撃性、熱安定性、耐溶剤性、耐湿熱性、成形加工性などの優れた特性を有している。前記組成物に、フッ素系樹脂およびシリコンの少なくとも1種（E）を熱可塑性樹脂100重量部に対して0.01～5重量部配合することにより、さらに難燃性を向上させることができる。また、前記組成物に、ケイ酸塩化合物（F）を熱可塑性樹脂100重量部に対して0.1～100重量部配合することによっても、さらに難燃性を向上させ

ることができる。

発明を実施するための最良の形態

本発明で使用するポリカーボネート系樹脂（A）は、具体的には2価以上のフェノール化合物と、ホスゲンまたはジフェニルカーボネートのような炭酸ジエステル化合物とを反応させてえられる熱可塑性樹脂である。

2価フェノール化合物としては、たとえば2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（通称ビスフェノールA）、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）フェニルメタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）ナフチルメタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-（4-イソプロピルフェニル）メタン、ビス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）メタン、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、1-ナフチル-1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、1-フェニル-1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、1, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、2-メチル-1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、1-エチル-1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（3-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ブタン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ブタン、1, 4-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ブタン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ペンタン、4-メチル-2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）

ペンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ノナン、1, 10-ビス(4-ヒドロキシフェニル)デカン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンなどのジヒドロキシジアリールアルカン類；1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロデカンなどのジヒドロキシジアリールシクロアルカン類；ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホンなどのジヒドロキシジアリールスルホン類；ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エーテルなどのジヒドロキシジアリールエーテル類；4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのジヒドロキシジアリールケトン類；ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィドなどのジヒドロキシジアリールスルフィド類；ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシドなどのジヒドロキシジアリールスルホキシド類；4, 4'-ジヒドロキシジフェニルなどのジヒドロキシジフェニル類；9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンなどのジヒドロキシアリールフルオレン類などがあげられる。2価フェノール化合物としては、特にビスフェノールAが好適である。また、前記の

ごとき 2 価フェノール化合物以外に、ヒドロキノン、レゾルシノール、メチルヒドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類；1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレンなどのジヒドロキシナフタレン類なども使用しうる。さらに、3 価以上のフェノール化合物も、えられるポリカーボネート系樹脂が熱可塑性を維持する範囲で使用しうる。2 価以上のフェノール化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、2 種以上を組合わせて用いてもよい。

前記炭酸ジエステル化合物としては、たとえばジフェニルカーボネートなどのジアリールカーボネートや、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのジアルキルカーボネートがあげられる。

ポリカーボネート系樹脂 (A) は、分岐構造を有していてもよい。分岐ポリカーボネート系樹脂をうるために用いられる分岐剤としては、たとえば、フロログルシン、メリト酸、トリメリト酸、トリメリト酸クロリド、無水トリメリト酸、没食子酸、没食子酸 n-プロピル、プロトカテク酸、ピロメリト酸、ピロメリト酸二無水物、 α -レゾルシン酸、 β -レゾルシン酸、レゾルシンアルデヒド、イサチンビス (o-クレゾール)、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、および 3 価以上のフェノール系化合物があげられる。

3 価以上のフェノール系化合物としては、たとえば、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 4'-トリヒドロキシフェニルエーテル、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシフェニルエーテル、2, 4, 4'-トリ

リヒドロキシジフェニル-2-プロパン、2, 2'-ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルメタン、2, 4, 4'-トリヒドロキシジフェニルメタン、1-[α -メチル- α -(4'-ジヒドロキシフェニル)エチル]-3-[α' , α' -ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1-[α -メチル- α -(4'-ジヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α' , α' -ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)-2-ヘプテン、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)-ヘプタン、1, 3, 5-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス[4, 4-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシル]プロパン、2, 6-ビス(2'-ヒドロキシ-5'-イソプロピルベンジル)-4-イソプロピルフェノール、ビス[2-ヒドロキシ-3-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-5-メチルフェニル]メタン、ビス[2-ヒドロキシ-3-(2'-ヒドロキシ-5'-イソプロピルベンジル)-5-メチルフェニル]メタン、テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2', 4', 7-トリヒドロキシフラバン、2, 4, 4-トリメチル-2', 4', 7-トリヒドロキシフラバ

ン、1,3-ビス(2',4'-ジヒドロキシフェニルイソプロピル)ベンゼン、トリス(4'-ヒドロキシフェニル)-アミル-*s*-トリアジンなどがあげられる。

また、ポリカーボネート系樹脂(A)として、ポリカーボネート部とポリオルガノシロキサン部とからなるポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を用いてもよい。このポリオルガノシロキサン部の重合度は5以上が好ましい。

このほか、ポリカーボネート系樹脂(A)として、たとえばアジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸などの直鎖状脂肪族2価カルボン酸を共重合モノマーとする共重合体を用いてもよい。

なお、ポリカーボネート系樹脂(A)の重合時の末端停止剤としては、公知の各種のものを使用することができる。具体的には、1価フェノール化合物である、たとえばフェノール、*p*-クレゾール、*p*-*t*-ブチルフェノール、*p*-*t*-オクチルフェノール、*p*-*o*-ミルフェノール、ノニルフェノールなどがあげられる。

さらに、ポリカーボネート系樹脂(A)として、難燃性を高めるためにリン化合物との共重合体あるいはリン系化合物で末端封止したポリマーを使用することもできる。さらに耐候性を高めるためにベンゾトリアゾール基を有する2価フェノールとの共重合体を使用することもできる。

ポリカーボネート系樹脂の具体例としては、たとえば、ビスフェノールAとホスゲンとを反応させてえられるポリカーボネート樹脂、ビスフェノールAとジフェニルカー

ボネートとを反応させてえられるポリカーボネート樹脂、ビスフェノール S とジフェニルカーボネートとを反応させてえられるポリカーボネート樹脂、ビスフェノールフルオレンとジフェニルカーボネートとを反応させてえられるポリカーボネート樹脂などがあげられる。これらの中では、物性バランスやコストの面から、ビスフェノール A と、ホスゲンあるいはジフェニルカーボネートとを反応させてえられるポリカーボネート樹脂が好ましく使用される。

前記のごときポリカーボネート系樹脂は、単独で、あるいは 2 種以上を組み合わせて使用される。2 種以上組み合わせて使用するばあい、その組み合わせ方は限定されない。たとえばモノマー単位が異なるもの、共重合モル比が異なるもの、および（または）分子量が異なるものなどを任意に組み合わせることができる。

本発明に用いられるポリカーボネート系樹脂（A）の粘度平均分子量は、好ましくは 10000～60000、さらに好ましくは 15000～45000、とくに好ましくは 18000～35000 である。粘度平均分子量が 10000 未満では、えられる樹脂組成物の強度や耐熱性などが不十分であるばあいが多く、粘度平均分子量が 60000 をこえると成形加工性に問題があるばあいが多い。

本発明で使用される熱可塑性ポリエステル系樹脂（B）は、2 価以上のカルボン酸成分と、2 価以上のアルコールおよび（または）フェノール成分とを公知の方法で重縮合することによりえられる熱可塑性ポリエステルである。

2 価以上のカルボン酸成分としては、炭素数 8 ～ 22 の 2 価以上の芳香族カルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体が好適に用いられる。これらの具体例としては、たとえばテレフタル酸やイソフタル酸などのフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、アントラセンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸などの 2 価芳香族カルボン酸；トリメシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸などの 3 価以上の芳香族カルボン酸；およびこれらのエステル形成能を有する誘導体、たとえばアルキルエステル、アルカリ金属塩、ハロゲン化物などがあげられる。これらは、単独で用いてもよく、あるいは 2 種以上を組み合わせる用いてもよい。テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸が、取り扱い易さ、反応の容易さ、えられる樹脂の物性などが良好である点で好ましい。

2 価以上のアルコールおよび（または）フェノール成分としては、炭素数 2 ～ 15 の脂肪族化合物、炭素数 6 ～ 20 の脂環式化合物、炭素数 6 ～ 40 の芳香族化合物であって分子内に 2 個以上の水酸基を有する化合物類およびそれらのエステル形成性誘導体などがあげられる。このようなアルコールおよび（または）フェノール成分の具体例としては、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、デカンジオール、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族ジオール、シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサジオール、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシシクロヘ

キシル) プロパンなどの脂環式ジオール、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ヒドロキノンなどの芳香族ジオール、グリセリン、ペンタエリスリトールなどの3価以上のアルコール、およびアルカリ金属塩アルコキシドやアルキルエステルなどのそれらのエステル形成性誘導体などがあげられる。エチレングリコール、ブタンジオール、シクロヘキサンジメタノールが、取り扱い易さ、反応の容易さ、えられる樹脂の物性が良好であるなどの点から好ましい。これらは単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

熱可塑性ポリエステル系樹脂(B)には、前記の酸成分、アルコールおよび(または)フェノール成分以外に、所望の特性を損わない範囲で公知の共重合可能な成分が共重合されていてもよい。このような共重合可能な成分としては、炭素数4~12の2価以上の脂肪族カルボン酸、炭素数8~15の2価以上の脂環式カルボン酸などのカルボン酸類およびそれらのエステル形成性誘導体などがあげられる。これらの具体例としては、たとえばアジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸、マレイン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸などのジカルボン酸、およびそれらのエステル形成能を有する誘導体、たとえばアルキルエステル、アルカリ金属塩、ハロゲン化物などがあげられる。

また、p-ヒドロキシ安息香酸のようなオキシ酸、それらのエステル形成性誘導体、ε-カプロラク톤のような環状エステルなども共重合成分として使用することができる。さらに、ポリエチレングリコール、ポリプロ

ピレングリコール、ポリ（エチレンオキシド・プロピレンオキシド）ブロックおよび（または）ランダム共重合体、ビスフェノール A 共重合エチレンオキシド付加重合体、ビスフェノール A 共重合プロピレンオキシド付加重合体、ビスフェノール A 共重合テトラヒドロフラン付加重合体、ポリテトラメチレングリコールなどのポリアルキレングリコール単位を高分子鎖中に一部共重合させた熱可塑性ポリエステル系樹脂を用いることもできる。これらの共重合可能な成分の共重合量としては、熱可塑性ポリエステル系樹脂（B）の全構成成分に対し、おおむね 20 重量％以下であり、好ましくは 15 重量％以下、さらに好ましくは 10 重量％以下である。

熱可塑性ポリエステル系樹脂（B）の具体例としては、たとえばポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、およびその他の芳香族ポリエステル系樹脂があげられる。

熱可塑性ポリエステル系樹脂（B）としては、アルキレンテレフタレート単位を 80 重量％以上、さらには 85 重量％以上、とくには 90 重量％以上含有するポリアルキレンテレフタレート系樹脂であるのが、えられる樹脂組成物の物性バランス（たとえば成形性）にすぐれるため好ましい。

熱可塑性ポリエステル系樹脂（B）の、フェノール／テトラクロロエタン＝1／1（重量比）混合溶媒中、25℃で測定したときの対数粘度（IV）は、好ましくは 0.30

～ 2.00 d l / g、さらに好ましくは 0.40 ～ 1.80 d l / g、とくに好ましくは 0.50 ～ 1.60 d l / g である。対数粘度が 0.30 未満では、成形体の難燃性や機械的強度が低下する傾向があり、2.00 d l / g をこえると成形流動性が低下する傾向がある。

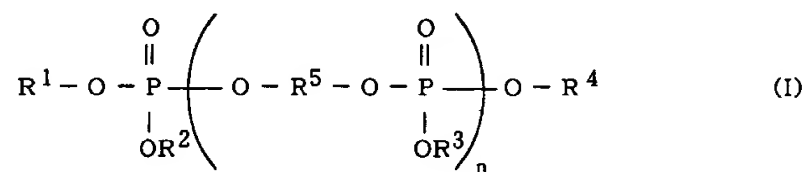
熱可塑性ポリエステル系樹脂 (B) は、単独で用いてもよく、あるいは 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。2 種以上組み合わせ用いるばあい、その組み合わせ方は限定されない。たとえば、共重合成分やモル比が異なるもの、および (または) 分子量が異なるものを任意に組み合わせることができる。

本発明において、ポリカーボネート系樹脂 (A) と熱可塑性ポリエステル系樹脂 (B) との混合比 ((A) 成分 / (B) 成分) は、重量比で 99 / 1 ～ 50 / 50 であり、好ましくは 95 / 5 ～ 55 / 45、さらに好ましくは 90 / 10 ～ 60 / 40 の範囲である。ポリカーボネート系樹脂 (A) と熱可塑性ポリエステル系樹脂 (B) との混合比が、99 / 1 をこえるとえられる組成物の成形加工性、耐溶剤性が低下し、また 50 / 50 未満のばあい、耐衝撃性、難燃性が低下する。

本発明で用いられる有機リン系難燃剤 (C) としては、ホスフェート、ホスホネート、ホスフィネート、ホスフィンオキシド、ホスファイト、ホスホナイト、ホスフィナイトなどがあげられる。これらの具体例としては、たとえば、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ (2-エチルヘキシル) ホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、

トリキシレニルホスフェート、トリス（イソプロピルフェニル）ホスフェート、トリナフチルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、ジフェニル（2-エチルヘキシル）ホスフェート、ジ（イソプロピルフェニル）フェニルホスフェート、フェニルジクレジルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルホスフェート、モノイソデシルホスフェート、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリストリデシルホスファイト、ジブチルハイドロジェンホスファイト、トリフェニルホスフィンオキシド、トリクレジルホスフィンオキシド、メタンホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジエチルなどのリン系化合物や、縮合リン酸エステルなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

有機リン系難燃剤（D）としては、とくに一般式（I）：

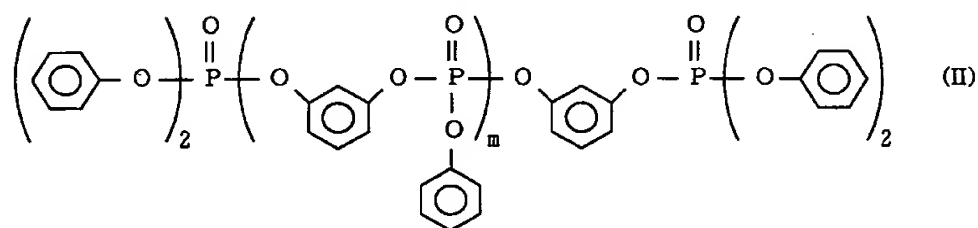


（式中、 $R^1 \sim R^4$ は1価の芳香族基または脂肪族基、 R^5 は2価の芳香族基、 n は0～16を示し、 n 個の R^3 および R^5 はそれぞれ同じであっても異なってもよい）で表わされるリン酸エステル化合物が、成形加工性を大幅

に改善でき、難燃性にすぐれるうえ、取り扱いも容易である点から好ましい。一般式 (I) において n が 1 ~ 16 であるばあいの縮合リン酸エステルが、成形時に金型などの金属部分に対する汚染性が低い点からさらに好ましい。

一般式 (I) で表わされるリン酸エステル ($n = 0$) の具体例としては、たとえばトリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェートなどがあげられる。

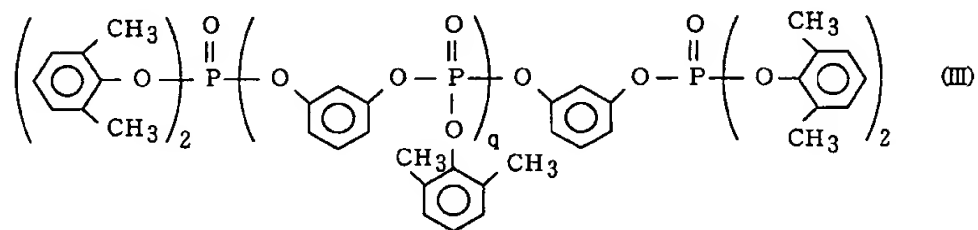
一般式 (I) で表わされる縮合リン酸エステルの具体例としては、たとえば一般式 (II) :



($m = 0 \sim 15$)

で表わされるレゾルシノールビス (ジフェニル) ホスフェート、

一般式 (III) :

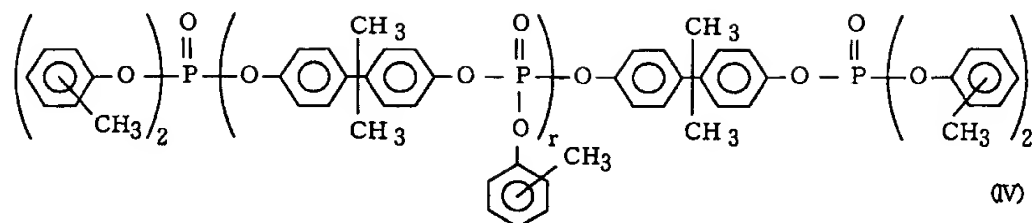


($q = 0 \sim 15$)

で表わされるレゾルシノールビス (ジ-2, 6-キシリ

ル) ホスフェート、

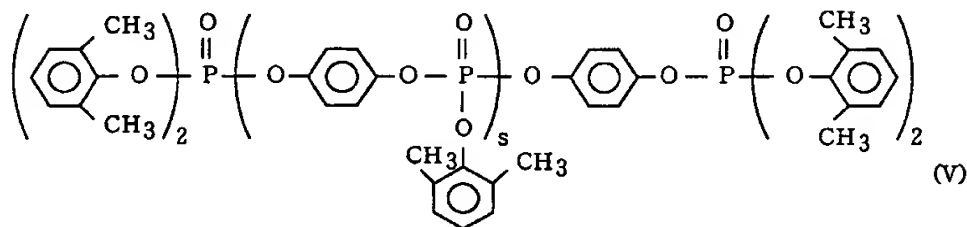
一般式 (IV) :



(r = 0 ~ 15)

で表わされるビスフェノール A ビス (ジクレジル) ホスフェート、

一般式 (V) :



(s = 0 ~ 15)

で表わされるハイドロキノンビス (ジ-2, 6-キシリル) ホスフェート

およびこれらが組み合わされた縮合物などがあげられる。

有機リン系難燃剤 (C) の添加量は、ポリカーボネート系樹脂 (A) と熱可塑性ポリエステル系樹脂 (B) とからなる熱可塑性樹脂 100 重量部に対し、0.1 ~ 30 重量部であり、好ましくは 0.2 ~ 25 重量部、さらに好ましくは 0.3 ~ 20 重量部である。有機リン系難燃剤 (C) の添加量が 0.1 重量部未満であると、難燃性や成形加工性の改善効果が不充分であり、30 重量部をこえると、えられる成形品の耐衝撃性、耐熱性、耐溶剤

性が低下する傾向がある。

本発明において、1種以上のオレフィン単位、アルキル基の炭素数が1～10である1種以上の（メタ）アクリル酸アルキルエステル単位および1種以上の（メタ）アクリル酸グリシジルエステル単位からなる共重合体（D）は、組成物の熱安定性を低下させずに耐衝撃性を改良し、かつ耐溶剤性、耐湿熱性を改良する目的で用いられる。

共重合体（D）は、一般的には1種以上のオレフィンと1種以上の（メタ）アクリル酸アルキルエステルと1種以上の（メタ）アクリル酸グリシジルエステルとをラジカル開始剤の存在下にラジカル重合することによりえられるが、重合方法はこれに限られるものではなく、一般的に知られている公知の種々の重合方法を用いて重合することができる。共重合体は、ランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であってもよい。

共重合体（D）におけるオレフィンの具体例としては、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテンなどがあげられる。これらのオレフィンは単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。前記オレフィン中、とくにエチレンが好ましい。

また、共重合体（D）中の（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、アルキル基の炭素数が1～10、好ましくは8以下、さらに好ましくは6以下のものが用いられる。アルキル基の炭素数が10をこえると、ポリカーボネート系樹脂、熱可塑性ポリエステル系樹脂との相溶性が低下し、耐衝撃性改善効果が小さくなる。前記（メタ）アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、たとえばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n

ープロピルアクリレート、iープロピルアクリレート、
nーブチルアクリレート、tーブチルアクリレート、メ
チルメタクリレート、エチルメタクリレート、nープロ
ピルメタクリレート、iープロピルメタクリレート、n
ーブチルメタクリレート、tーブチルメタクリレートな
どがあげられ、これらは単独で、または2種以上組み合
わせて用いられる。前記(メタ)アクリル酸アルキルエ
ステルとして、メチルアクリレート、エチルアクリレ
ートが好ましく用いられる。

また、共重合体(D)中の(メタ)アクリル酸グリシ
ジルエステルの具体例としては、グリシジルアクリレ
ート、グリシジルメタクリレートがあげられ、これらは単
独で、または2種組み合わせて用いられる。グリシジル
メタクリレートがとくに好ましい。

共重合体(D)における、1種以上のオレフィン単位
と1種以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位
と1種以上の(メタ)アクリル酸グリシジルエステルと
の共重合割合は、該共重合体(D)100重量%に対し
て、1種以上のオレフィン単位が好ましくは40～94.9
重量%、さらに好ましくは50～89重量%、1種以上
の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位が好ましく
は5～59.9重量%、さらに好ましくは9～49重量
%、1種以上の(メタ)アクリル酸グリシジルエステル
単位が好ましくは0.1～55重量%、さらに好ましく
は1～41重量%である。前記(メタ)アクリル酸アル
キルエステル単位が5重量%未満では、耐衝撃性改良効
果が乏しく、59.9重量%をこえると、成形加工など
熔融時の熱安定性が低下する傾向がある。さらに、前記

(メタ) アクリル酸グリシジルエステル単位が 0.1 重量%未満では、耐衝撃性改良効果が乏しく、55 重量%をこえると、えられる組成物の成形加工が困難となる傾向がある。

共重合体 (D) のメルトインデックス (MI) 値は、190℃、2 kgf 荷重条件 (JIS K 6730 に準拠) において、0.2 ~ 1000 g / 10 min、好ましくは 0.3 ~ 500 g / 10 min、さらに好ましくは 0.5 ~ 300 g / 10 min である。MI 値が 0.2 g / 10 min 未満では、えられる組成物の成形加工性が低下する傾向があり、1000 g / 10 min をこえると、えられる組成物の耐衝撃性改良効果が低下する傾向がある。

共重合体 (D) は、本発明の効果を損なわない範囲で、さらに共重合可能な他のモノマー単位を含有していてもよい。共重合可能な他のモノマーとしては、たとえば、スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの不飽和ニトリル化合物、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸およびそれらのナトリウム塩、カルシウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩などの金属塩、*n*-フェニルマレイミドなどのマレイミド化合物、ブタジエンなどのジエン系化合物、無水マレイン酸、酢酸ビニルなどがあげられる。共重合体 (D) 中の共重合可能な他のモノマー単位の含有量は、概ね 30 重量%以下である。

共重合体 (D) は、単独で用いてもよく、あるいは共重合成分、MI 値の異なるものを 2 種以上組み合わせて用いてもよい。

また、共重合体（D）は、必要に応じ、他のポリオレフィン系樹脂（D'）と併用してもよい。他のポリオレフィン系樹脂（D'）としては、たとえば、1種以上のオレフィン単位およびアルキル基の炭素数が1～10である1種以上の（メタ）アクリル酸アルキルエステル単位とからなる共重合体；1種以上のオレフィン単位および1種以上の（メタ）アクリル酸グリシジルエステル単位からなる共重合体；1種以上のオレフィン単位、1種以上の（メタ）アクリル酸グリシジルエステル単位および酢酸ビニル単位からなる共重合体；1種以上のオレフィン単位、アルキル基の炭素数が1～10である1種以上の（メタ）アクリル酸アルキルエステル単位および一酸化炭素単位からなる共重合体；およびその他の種々のポリオレフィン樹脂などがあげられるが、これらに限定されるものではない。

共重合体（D）の添加量は、ポリカーボネート系樹脂（A）および熱可塑性ポリエステル系樹脂（B）の合計量100重量部に対し、0.1～15重量部、好ましくは0.3～12重量部、さらに好ましくは0.5～10重量部である。共重合体（D）の添加量が0.1重量部未満では耐衝撃性、耐溶剤性、耐湿熱性改良の効果が小さく、また15重量部をこえると、成形加工が困難となるうえ、熱安定性、難燃性の低下が見られる。共重合体（D）を他のポリオレフィン系樹脂（D'）と併用すればあい、成分（D）と（D'）との合計量が15重量部以下であるのが好ましい。

本発明では、さらに難燃性を向上させる目的でフッ素系樹脂および（または）シリコーン（E）を用いること

ができる。

フッ素系樹脂とは樹脂中にフッ素原子を5重量%以上、好ましくは10重量%以上含有する樹脂のことである。フッ素系樹脂は、えられる成形品の難燃性などの物性を損わない程度に、フッ素系樹脂の製造に用いるフッ素含有単量体をそれと共重合可能な単量体、たとえばエチレン、プロピレンなどと共重合してえられる共重合体であってもよい。フッ素系樹脂の具体例としては、たとえば、ポリモノフルオロエチレン、ポリジフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体、ポリフッ化ビニリデンなどがあげられる。これらのフッ素系樹脂は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

フッ素系樹脂の分子量は、好ましくは100万～2000万、さらに好ましくは200万～1000万である。

フッ素系樹脂は、乳化重合、懸濁重合、塊状重合、溶液重合などの公知の方法によりえることができる。

シリコーンとして、(ポリ)オルガノシロキサン類が用いられ、その具体例としては、たとえばジメチルシロキサン、フェニルメチルシロキサンなどのモノオルガノシロキサン類；およびこれらを重合して得られるポリジメチルシロキサン、ポリフェニルメチルシロキサン、これらの共重合体などのオルガノポリシロキサン類があげられる。前記オルガノポリシロキサンとして、その分子末端がエポキシ基、水酸基、カルボキシ基、メルカプト基、アミノ基、たとえばポリエーテルなどのエーテル

結合含有化合物の共重合などにより置換された変性シリコン類も有用である。シリコンとしては、とくに数平均分子量が200以上、さらには1000～5000000の範囲の重合体が、難燃性をより高めることができる点から好ましい。これらのシリコン類は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

前記シリコン類の形態には特に制限はなく、オイル状、ガム状、ワニス状、粉体状、ペレット状などの任意のものが利用可能である。また、ポリカーボネート系樹脂や熱可塑性ポリエステル系樹脂との混練を容易にするため、シリコン類を予めこれらの樹脂と混合したマスターバッチを用いてもよい。

フッ素系樹脂およびシリコン類の少なくとも1種(E)の添加量は、ポリカーボネート系樹脂(A)と熱可塑性ポリエステル系樹脂(B)の合計量100重量部に対して、0.01～5重量部、好ましくは0.05～4重量部、さらに好ましくは0.1～3重量部である。添加量が0.01重量部未満では難燃性を向上させる効果が小さく、5重量部をこえると成形加工性、耐衝撃性などが低下する傾向がある。

本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物に、さらにケイ酸塩化合物(F)を添加することにより、難燃性をより向上させることができる。またケイ酸塩化合物を添加することで、耐熱性や弾性率などの向上もはかることができる。このようなケイ酸塩化合物は、代表的には SiO_2 単位の化学組成を含む化合物である。形状についてはとくに限定されないが、代表的には粉体状、粒状、針状、板状などである。これらケイ酸塩化合物(F)は、天然物

であっても合成されたものであってもよい。

ケイ酸塩化合物（F）の具体例としては、たとえばケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、タルク、マイカ、ワラストナイト、カオリン、ケイ藻土、スメクタイトなどがあげられる。なかでもマイカ、タルク、カオリン、スメクタイトが、樹脂組成物からえられる成形品の難燃性を画期的に高める効果にすぐれるうえ、成形品の異方性を抑える効果や、耐熱性や機械的強度の向上効果にもすぐれるため好ましい。ケイ酸塩化合物は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

前記ケイ酸塩化合物（F）の添加量は、ポリカーボネート系樹脂（A）と熱可塑性ポリエステル系樹脂（B）とからなる熱可塑性樹脂100重量部に対し、0.1～100重量部、好ましくは0.2～70重量部、さらに好ましくは0.3～50重量部である。ケイ酸塩化合物（F）の添加量が0.1重量部未満であるとえられる成形品の難燃性改善効果に乏しいうえ、耐熱性、機械的強度の改良効果にも劣る傾向がある。また100重量部をこえるとえられる成形品の耐衝撃性、熱安定性、表面性が低下するうえ、熔融混練時の樹脂との混練が困難となるなど作業性が低下する傾向がある。

本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物には、その特性を損わない範囲で、さらに他の任意の熱可塑性あるいは熱硬化性の樹脂、たとえば不飽和ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ゴム状弾性共重合スチレン系樹脂、アクリロニトリル／スチレン系化合物共重合体、ゴム状弾性体含有アクリロニトリル／スチ

レン系化合物共重合体、ポリアルキル（メタ）アクリレート系樹脂、ポリフェニレンマレイミド系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリサルホン系樹脂、ゴム状弾性体、グラフト変性ゴム状弾性体などを単独で、あるいは２種以上組み合わせて配合してもよい。

また、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物をより高性能なものにするために、フェノール系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤などの酸化防止剤、リン系安定剤などの熱安定剤などを単独で、または２種以上組み合わせて配合することが好ましい。さらに、本発明の樹脂組成物は、必要に応じて、安定剤、滑剤、離型剤、可塑剤、リン系以外の難燃剤、難燃助剤、紫外線吸収剤、光安定剤、顔料、染料、帯電防止剤、導電性付与剤、分散剤、相溶化剤、抗菌剤などの公知の添加剤を含有しうる。

本発明の組成物の製造方法はとくに限定されるものではない。たとえば前記成分および他の添加剤や樹脂などを乾燥後、単軸押出機、２軸押出機などの熔融混練機にて熔融混練する方法などにより製造することができる。また、配合剤が液体であるばあいは、液体供給ポンプなどを用いて押出機に途中添加して製造することもできる。

このようにして製造された本発明の熱可塑性樹脂組成物の成形加工法もとくに限定されるものではなく、熱可塑性樹脂について一般に用いられている成形法、たとえば射出成形、ブロー成形、押出成形、真空成形、プレス成形、カレンダー成形などが適用できる。

つぎに実施例をあげて本発明の組成物を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。な

お、以下の説明中、「部」および「%」はことわりのない限り重量部、重量%を示す。

実施例および比較例で用いた成分を以下に示す。

(A) ポリカーボネート系樹脂

PC (A 1) : 粘度平均分子量が約 23500 である
ビスフェノール A 型ポリカーボネート
樹脂

PC (A 2) : 粘度平均分子量が約 26500 である
ビスフェノール A 型ポリカーボネート
樹脂

(B) 熱可塑性ポリエステル系樹脂

PET (B 1) : ポリエチレンテレフタレート樹脂、
対数粘度約 0.75 dl/g

PET (B 2) : ポリエチレンテレフタレート樹脂、
対数粘度 0.6 dl/g

PBT (B 3) : ポリブチレンテレフタレート樹脂、
対数粘度 0.85 dl/g

(C) 有機リン系難燃剤

C 1 : ビスフェノール A ビス (ジクレジル) ホスフェート

C 2 : トリフェニルホスフェート

C 3 : トリ (2, 6-キシリル) ホスフェート

C 4 : レゾルシノールビス (ジ-2, 6-キシリル)
ホスフェート

C 5 : ハイドロキノンビス (ジ-2, 6-キシリル)
ホスフェート

C 6 : レゾルシノールビス (ジフェニル) ホスフェート

(D) 共重合体

E / M A / G M A (D 1) : エチレン / メチルアクリレート / グリシジルメタクリレート共重合体、住友化学工業 (株) 製ボンドファースト 7 M (商品名)、メチルアクリレート含有量 30 %、グリシジルメタクリレート含有量 6 %、M I 値 9 g / 10 m i n

E / M A / G M A (D 2) : エチレン / メチルアクリレート / グリシジルメタクリレート共重合体、住友化学工業 (株) 製ボンドファースト 20 M (商品名)、メチルアクリレート含有量 30 %、グリシジルメタクリレート含有量 6 %、M I 値 20 g / 10 m i n

(E) フッ素系樹脂

P T F E (E 1) : ポリテトラフルオロエチレン、ダイキン工業 (株) 製ポリフロン F A - 500 (商品名)

シリコーン (E 2) : 東レダウコーニングシリコーン (株) 製 S i パウダー D C 4 - 7051 (商品名)

(F) ケイ酸塩化合物

マイカ (F 1) : 山口雲母 (株) 製の A - 21 S (商品名)

タルク (F 2) : 林タルク (株) 製のタルカンパウダー P K (商品名)

(D') 他のポリオレフィン系樹脂

E E A (D ' 1) : エチレン / エチルアクリレート共重合体、三井デュポンポリケミカル (株) 製 E V A F L E X

－ E E A A 7 0 9 (商品名)、エチルアクリレート含有量 35%、MI値 25 g / 10 min
E / G M A (D' 2) : エチレン / グリシジルメタクリレート共重合体、住友化学工業(株)製ボンドファースト E (商品名)、グリシジルメタクリレート含有量 12%、MI値 3 g / 10 min
P E (D' 3) : ポリエチレン樹脂、出光石油化学(株)製モアテック 0 1 6 8 N (商品名)

(G) その他の添加剤

H P - 1 0 : ホスファイト系安定剤、旭電化工業(株)製アデカスタブ H P - 1 0 (商品名)

A O - 6 0 : フェノール系安定剤、旭電化工業(株)製アデカスタブ A O - 6 0 (商品名)

S - R P : フェノール樹脂で表面コートされた安定化赤リン、燐化学工業(株)製ノーバエクセル 1 4 0 (商品名)

M B S : ブタジエンゴムにメチルメタクリレートとスチレンとをグラフトさせた共重合体(M B S ゴム)、鐘淵化学工業(株)製カネエース M - 5 1 1 (商品名)

A B S 樹脂 : アクリロニトリル 1 1 % / ブタジエン 5 7 % / スチレン 3 2 % のグラフトゴム 2 0 % と、アクリロニトリル 2 5 % / α -メチルスチレン 3 5 % / スチレン 4 0 % の共重合体 8 0 % との混合物

実施例および比較例において、樹脂組成物の評価は下記の方法で行なった。

試験片の作成

えられたペレットを100℃、4時間乾燥させたのち、150t射出成形機を用いてシリンダー温度270℃、金型温度50℃で、厚さ1.6mm、2.5mmおよび3.2mmのバー試験片（幅12mm、長さ127mm）、厚さ3.2mmのASTM1号ダンベル試験片、150mm×150mm×厚さ2.5mmの平板試験片を作成し、以下の試験に用いた。

（難燃性）

UL-94規格にしたがい、厚さ1.6mmバーの難燃性をV試験で評価した。この評価にて難燃性がV-0評価であったものについては、UL-94規格にしたがって厚さ2.5mmバーおよび150mm×150mm×2.5mmの平板を用い、5V試験で難燃性を評価した。

（耐衝撃性）

厚さ3.2mmのバー試験片を用いて、ASTM D-256にしたがって、23℃でノッチ付きIZOD衝撃強度を測定した。

（耐溶剤性）

（1）厚さ3.2mmのバー試験片に1%の曲げ歪みをあたえ、ガソリン（日本石油（株）製、レギュラーガソリン）を塗布したのち、23℃にて48時間放置、

（2）厚さ3.2mmのバー試験片に1%の曲げ歪みをあたえ、サラダ油を塗布したのち、80℃のオーブンに72時間放置、または

（3）厚さ3.2mmのバー試験片に1%の曲げ歪みをあたえ、ジオクチルフタレート（試薬）を塗布したのち、80℃のオーブンに24時間放置した。

処理後の表面外観変化を目視にて以下の基準で評価した。

○：いずれの試験でも外観変化無し

△：3種の試験のうち1種または2種の試験において、クラックが発生

×：3種の試験のすべてにクラックが発生

（熱安定性）

えられたペレットを100℃、4時間乾燥後、75t射出成形機を用い、シリンダー温度310℃、金型温度50℃、成形サイクル3分の条件で150mm×150mm×2.5mmの板状の成形体を20枚成形し、11枚目～20枚目までの10枚の成形品について表面外観性を以下の基準により目視で評価した。

○：外観良好

△：フラッシュ、シルバー、樹脂焼け、変色などによる外観不良が成形品の一部に見られる

×：フラッシュ、シルバー、樹脂焼け、変色などによる外観不良が成形品の全面に見られる

（耐湿熱性）

A S T M 1号試験片を65℃、85%湿度条件下で1000時間処理し、処理前後の試験片を、A S T M D 6 3 8 に準じて、23℃、引張速度10mm/minの条件で引張試験を行い、処理前後の引張強度の差から、引張強度保持率を算出した。保持率が高いほど耐湿熱性に優れる。

（成形加工性）

J I S K - 6 7 3 0 に準じ、280℃、2160g荷重でのメルトインデックスの値を測定した（単位g/

10分)。

実施例 1

ビスフェノール A 型ポリカーボネート樹脂 PC (A1) 90部、二酸化ゲルマニウムを用いて重合されたポリエチレンテレフタレート樹脂 PET (B1) 10部、エチレン/メチルアクリレート/グリシジルメタクリレート共重合体 E/M A/G M A (D1) 4部、ホスファイト系安定剤 HP-100 0.1部、フェノール系安定剤 AO-600 0.1部をドライブレンドしたのち、シリンダー温度を 260℃ に設定したベント付き 2 軸押出機 (日本製鋼所株式会社製 TEX 44) のホッパーに供給した。一方、有機リン系難燃剤 (C1) 7.5部を同押出機の液体添加ポンプより途中添加し、それらを熔融押出することにより、ペレット状の樹脂組成物をえた。えられた樹脂組成物の評価結果を表 1 に示す。

実施例 2 ~ 18 および比較例 1 ~ 10

表 1 ~ 3 に示した処方にしたがって実施例 1 と同様にして樹脂組成物を製造し、評価した。

なお、有機リン系難燃剤 (C) のうち、常温で液体のものは 2 軸押出機の液体添加ポンプから、常温で固体のものは押出機のホッパーから添加した。

また、比較例 4 の組成物のみ成形加工が困難であったため、試験片作成時の加工温度を他の例に比べていずれも 30℃ 高くして実施した。

評価結果を表 1 ~ 3 に示す。

表 1

実施例番号			1	2	3	4	5	6	7	8	9
成分 (部)	A	PC (A1)	90	90	75	75	75	75	75	75	75
		PC (A2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	B	PET (B1)	10	10	25	25	25	25	25	25	25
		PET (B2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		PBT (B3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	C	リン化合物 (C1)	7.5	7.5	7.5	—	—	—	—	—	—
		リン化合物 (C2)	—	—	—	7.5	—	—	—	—	—
		リン化合物 (C3)	—	—	—	—	7.5	—	—	—	—
		リン化合物 (C4)	—	—	—	—	—	7.5	—	—	7.5
		リン化合物 (C5)	—	—	—	—	—	—	7.5	—	—
		リン化合物 (C6)	—	—	—	—	—	—	—	7.5	—
	D	E/MA/GMA (D1)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		E/MA/GMA (D2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	D'	EEA (D'1)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	E	PTFE (E1)	—	1.0	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	F	マイカ (F1)	—	—	—	—	—	—	—	—	3.0
		タルク (F2)	—	—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	—
	他	HP-10	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		AO-60	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
難燃性 (1.6mm、V)			V-2	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
難燃性 (2.5mm、5V)			—	5VB	5VA	5VA	5VA	5VA	5VA	5VA	5VA
耐衝撃性 (J/m)			750	700	560	800	820	890	900	530	510
耐溶剤性			○	○	○	○	○	○	○	○	○
熱安定性			○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐湿熱性 (%)			105	105	110	110	110	110	110	90	110
成形加工性 (g/10分)			9	8	13	16	14	11	10	14	15

表 2

実施例番号			10	11	12	13	14	15	16	17	18
成分 (部)	A	PC (A1)	-	75	75	75	75	90	-	80	65
		PC (A2)	75	-	-	-	-	-	85	-	-
	B	PET (B1)	-	-	25	25	25	10	15	20	35
		PET (B2)	25	-	-	-	-	-	-	-	-
		PBT (B3)	-	25	-	-	-	-	-	-	-
	C	リン化合物 (C1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		リン化合物 (C2)	-	-	-	-	-	-	-	7.5	1.0
		リン化合物 (C3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		リン化合物 (C4)	7.5	7.5	7.5	7.5	12.5	4.5	7.5	-	-
		リン化合物 (C5)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		リン化合物 (C6)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	D	E/MA/GMA (D1)	4.0	4.0	-	2.0	6.0	1.5	5.0	2.0	-
		E/MA/GMA (D2)	-	-	4.0	-	-	-	-	-	3.0
	D'	EEA (D'1)	-	-	-	2.0	-	-	-	2.0	3.0
	E	PTFE (E1)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	-	-	0.3
		シリコーン (E2)	-	-	-	-	-	-	-	2.0	-
	F	マイカ (F1)	-	-	-	-	-	1.0	5.0	-	1.0
		タルク (F2)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-	-	1.0	1.0
	他	HP-10	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.1	0.2	0.2
		AO-60	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2
		安定化赤リン	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0
	難燃性 (1.6mm、V)		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	難燃性 (2.5mm、5V)		5VA	5VA	5VA	5VA	5VA	5VA	5VA	5VA	5VA
	耐衝撃性 (J/m)		900	780	700	710	530	600	400	560	390
	耐溶剤性		○	○	○	○	○	○	○	○	○
	熱安定性		○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐湿熱性 (%)		110	100	110	105	95	100	100	105	115
	成形加工性 (g/10分)		6	12	15	14	18	6	7	12	8

表 3

比較例番号			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
成分 (部)	A	PC (A1)	75	75	75	75	75	75	75	100	40	75
	B	PET (B1)	25	25	25	25	25	25	25	—	60	25
	C	リン化合物 (C4)	7.5	7.5	7.5	—	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	35.0
	D	E/MA/GMA (D1)	—	—	—	4.0	—	—	—	4.0	4.0	4.0
	D'	EEA (D' 1)	—	—	—	—	4.0	—	—	—	—	—
		E/GMA (D' 2)	—	—	—	—	—	4.0	—	—	—	—
		PE (D' 3)	—	—	—	—	—	—	4.0	—	—	—
	E	PTFE (E1)	0.3	0.3	—	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	F	タルク (F2)	0.5	0.5	—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	他	HP - 10	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
AO - 60		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
MBS		—	4.0	—	—	—	—	—	—	—	—	
ABS		—	—	5.0	—	—	—	—	—	—	—	
難燃性 (1.6mm、V)			V-0	V-2	V-0	notV	V-1	V-0	V-1	V-0	notV	V-0
難燃性 (2.5mm、5V)			5VB	—	5VB	—	—	5VB	—	5VA	—	5VB
耐衝撃性 (J/m)			90	450	410	900	150	230	120	900	70	30
耐溶剤性			×	△	△	○	○	○	○	×	○	×
熱安定性			△	×	×	○	△	○	△	○	○	×
耐湿熱性 (%)			80	70	60	110	80	110	70	100	120	30
成形加工性 (g/10分)			20	25	22	0.5	25	4	20	5	30>	30>

難燃性試験において、notVは、UL94のV規格外であることを示す。

表 1 ～ 3 から、比較例 1 では、共重合体 (D) を用いていないため、耐衝撃性、耐溶剤性、耐湿熱性が大幅に低下するうえ、熱安定性も若干悪化していることがわかる。比較例 2 ～ 3 では、共重合体 (D) のかわりにグラフトゴムやグラフトゴムを含む樹脂を使用しているが、耐溶剤性や耐湿熱性が比較例 1 と同様に低下するうえ、熱安定性が大幅に劣り、さらに難燃性も実施例の組成物と比べて低いレベルである。比較例 4 では、有機リン系難燃剤 (C) を用いていないため、難燃性がえられないうえ、流動性が大幅に低下するため射出成形などの成形加工が非常に困難であり、実質上使用できない。比較例 5 ～ 7 では、共重合体 (D) の代りに (D) と類似の重合体を用いたが、いずれも耐衝撃性は実施例の組成物と比べて低い。比較例 8 では、熱可塑性ポリエステル系樹脂 (B) を用いていないため、耐溶剤性、成形加工性が低下している。比較例 9 では、ポリカーボネート系樹脂 (A) と熱可塑性ポリエステル系樹脂 (B) との比率が $(A) / (B) = 40 / 60$ であるため、耐衝撃性や難燃性が劣っている。比較例 10 の組成物は、有機リン系難燃剤 (C) を多量に含有しているため、耐衝撃性、耐溶剤性、熱安定性、耐湿熱性が低下している。

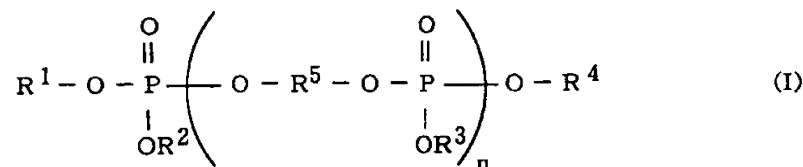
以上のように、表 1 ～ 2 に示される実施例の組成物と表 3 に示される比較例の組成物を比較して明らかなように、本発明の組成物はいずれも難燃性と共に耐衝撃性、耐溶剤性、耐湿熱性、熱安定性においてもすぐれていることがわかる。

産業上の利用可能性

本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、塩素や臭素などを含有する化合物を用いることなく高度に難燃化されており、しかも耐衝撃性、耐溶剤性、耐湿熱性、熱安定性、成形加工性にも優れているので、家電製品、OA機器部品、AV機器部品、自動車部品をはじめ、種々の用途に有用である。

請求の範囲

1. (A) ポリカーボネート系樹脂と
(B) 熱可塑性ポリエステル系樹脂とからなり、
両者の重量比 (A) / (B) が 99 / 1 ~ 50 / 50
である熱可塑性樹脂 100 重量部に対して、
(C) 有機リン系難燃剤 0.1 ~ 30 重量部および
(D) 1 種以上のオレフィン単位、アルキル基の炭素
数が 1 ~ 10 である 1 種以上の (メタ) アクリル酸ア
ルキルエステル単位および 1 種以上の (メタ) アクリ
ル酸グリシジルエステル単位からなる共重合体 0.1
~ 15 重量部
を配合してなる難燃性熱可塑性樹脂組成物。
2. (A) 成分および (B) 成分からなる熱可塑性樹脂
100 重量部に対して、さらに (E) フッ素系樹脂お
よびシリコンの少なくとも 1 種を 0.01 ~ 5 重量
部含有する請求の範囲第 1 項記載の難燃性熱可塑性樹
脂組成物。
3. (A) 成分および (B) 成分からなる熱可塑性樹脂
100 重量部に対して、さらに (F) ケイ酸塩化合物
0.1 ~ 100 重量部を含有する請求の範囲第 1 項ま
たは 2 項記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。
4. 有機リン系難燃剤 (C) が、一般式 (I) :



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は1価の芳香族基または脂肪族基、 R^5 は2価の芳香族基、 n は0～16を示し、 n 個の R^3 および n 個の R^5 はそれぞれ同種でも異種であってもよい)で表わされるリン酸エステルである請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

5. 共重合体(D)が、1種以上のオレフィン単位40～94.9重量%、アルキル基の炭素数が1～10である1種以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単位5～59.9重量%および1種以上の(メタ)アクリル酸グリシジルエステル単位0.1～55重量%からなる共重合体である請求の範囲第1～4項のいずれかに記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。
6. 熱可塑性ポリエステル系樹脂(B)が、アルキレンテレフタレート単位を80重量%以上含有するポリアルキレンテレフタレート系樹脂である請求の範囲第1～5項のいずれかに記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02834

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁶ C08L69/00, C08L67/00, C08K5/521, C08K3/34 // (C08L69/00, C08L67/00, C08L33/06, C08L27/12, C08L83/04) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. ⁶ C08L69/00, C08L67/00, C08L33/06, C08L27/12, C08L83/04, C08K5/521, C08K3/34 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 51-144452, A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 11 December, 1976 (11. 12. 76), Claims ; page 9, lower left column, line 16 to lower right column, line 1 ; page 10, lower right column, line 10 ; page 11, upper right column, line 5 & NL, 7605494, A & DE, 2622876, A1 & FR, 2311808, A & GB, 1552637, A & US, 4272859, A & CA, 1087777, A & IT, 1061452, A	1-6
Y	JP, 5-179123, A (Denki Kagaku Kogyo K.K.), 20 July, 1993 (20. 07. 93), Claims ; Par. Nos. [0010], [0012], [0017], [0018] & EP, 520186, A1 & US, 5266618, A & DE, 69223550, A1	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 21 September, 1998 (21. 09. 98)		Date of mailing of the international search report 29 September, 1998 (29. 09. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02834

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 3-91528, A (Bayer AG.), 17 April, 1991 (17. 04. 91), Claims ; page 7, upper right column, line 8 to page 9, upper left column, line 3 & EP, 414053, A1 & DE, 3927656, A1 & US, 5034458, A	1-6
Y	JP, 8-319406, A (Kaneka Corp.), 3 December, 1996 (03. 12. 96), Claims ; Par. Nos. [0021], [0022], [0031] & EP, 829517, A1	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁹ C08L69/00, C08L67/00, C08K5/521, C08K3/34 //
(C08L69/00, C08L67/00, C08L33/06, C08L27/12, C08L83/04)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁹ C08L69/00, C08L67/00, C08L33/06, C08L27/12,
C08L83/04, C08K5/521, C08K3/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-1998年
日本国実用新案登録公報 1996-1998年
日本国登録実用新案公報 1994-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 51-144452, A (イー・アイ・デュボン・デ・ニモ アス・アンド・カンパニー) 11. 12月. 1976 (11. 1 2. 76) 特許請求の範囲、第9頁左下欄第16行~右下欄第1行、第10頁 右下欄第10行、第11頁右上欄第5行) &NL, 7605494, A &DE, 2622876, A1 &FR, 2311808, A &GB, 1552637, A &US, 4172859, A &CA, 1087777, A &IT, 1061452, A	1~6
Y	J P, 5-179123, A (電気化学工業株式会社) 20. 7 月. 1993 (20. 07. 93)	1~6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 09. 98

国際調査報告の発送日

29.09.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

林 美穂

4 J

9641

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	特許請求の範囲、段落 [0010]、[0012]、[0017]、[0018] &EP, 520186, A1 &US, 5266618, A &DE, 69223550, A1	
Y	J P, 3-91528, A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 17. 4月. 1991 (17. 04. 91) 特許請求の範囲、第7頁右上欄第8行～第9頁左上欄第3行 &EP, 414053, A1 &DE, 3927656, A1 &US, 5034458, A	1～6
Y	J P, 8-319406, A (鐘淵化学工業株式会社) 3. 12月. 1996 (03. 12. 96) 特許請求の範囲、段落 [0021]、[0022]、[0031] &EP, 829517, A1	1～6